Contribution à l'étude des Jaunes d'Indigo

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Fribourg (Suisse)
pour l'obtention du grade de
docteur ès sciences naturelles

par

JEAN FARQUET
de St-Maurice (Valais)

1948

Accepté par la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg (Suisse) sur la proposition de MM. les Professeurs HENRI DE DIESBACH et LOUIS CHARDONNENS.

Fribourg, le 1er octobre 1948.

Le Doyen :

A. MÜLLER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

IMPRIMERIE ST-PAUL, FRIBOURG / SUISSE. 1948

Le présent travail a été effectué sur le conseil et sous la direction de M. le professeur Dr *Henri de Diesbach,* directeur de l'Institut de chimie de l'Université de Fribourg en Suisse.

Ce m'est un devoir bien agréable d'adresser ici à mon maître, M. le professeur Dr Henri de Diesbach, tous mes remerciements pour la bienveillance et l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538116_0073

Partie théorique

Pendant longtemps, la benzoylation de l'indigo n'a pas conduit à des dérivés chimiquement bien déterminés.

Schwartz [1], en chauffant l'indigo avec du chlorure de benzoyle en excès, obtint un produit brun, amorphe et impur fondant à 108°.

Liebermann et *Dickhuth* [2] préparèrent un produit rouge de constitution indéterminée, en faisant réagir sur l'indigo l'anhydride benzoïque avec le chlorure de benzoyle.

Grandmougin [3] cite également un dérivé dibenzoylé rouge, mais sans indications précises.

Vorländer et *Drescher* [4] obtinrent, en oxydant par l'acide nitreux le leuco-dibenzoyl-indigo suspendu dans de l'acide acétique, des cristaux rouge-brun qui se décomposaient vers 200° et qu'ils supposèrent être du dibenzoyl-indigo.

Heller [5] parvint à isoler du tétrabenzoyl-leuco-indigo en chauffant une solution pyridinique d'indigo avec du chlorure de benzoyle, tandis que *Posner* [6], en limitant le temps de la réaction à vingt minutes environ, obtenait par le même procédé le N, N'-dibenzoyl-indigo, sous forme de cristaux violets, fondant à 257°.

Si l'on fait agir le chlorure de benzoyle bouillant sur l'indigo, la solution devient bientôt brun-rouge et dépose, après dilution avec de l'alcool, des cristaux blanchâtres de formule $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ et de point de fusion 243°, que l'on appelle généralement « corps Dessoulavy » [7].

Hope et *Richter* [8] ont obtenu le même produit en chauffant le dibenzoyl-indigo avec du chlorure de benzoyle et ils ont également constaté que le corps obtenu par *Schwartz* était du « corps Dessoulavy » impur.

Un autre produit de condensation du chlorure de benzoyle avec l'indigo est un colorant jaune que l'on appelle « jaune Höchst R » de formule $C_{30}H_{18}O_4N_2$ et de point de fusion 354°.

On peut le préparer de différentes manières :

1. En dissolvant le « corps Dessoulavy » dans l'acide sulfurique concentré, opération pendant laquelle l'atome de chlore est éliminé à l'état d'acide chlorhydrique et remplacé par le groupement OH [9].

2. En chauffant l'indigo avec de l'anhydride benzoïque en présence de chlorure de zinc [10].

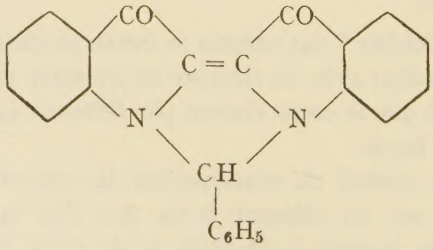
3. En chauffant l'indigo avec le chlorure de benzoyle, en présence de chlorure de zinc [11].

Le jaune Höchst R chauffé dans l'acide sulfurique concentré à 130° se transforme, par élimination d'une molécule d'acide benzoïque, en un nouveau colorant de formule $C_{23}H_{12}O_2N_2$, de point de fusion 287°, appelé jaune Höchst U, qui teint dans sa cuve violette de dithionite de sodium la fibre végétale en jaune vif [12].

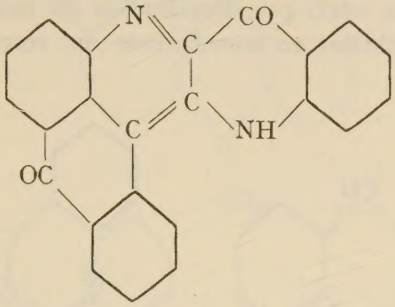
Mais le dérivé le plus important de la benzoylation de l'indigo est sans contredit le jaune d'indigo 3 G Ciba. Il a été découvert par *G. Engi* [13] qui fit réagir le chlorure de benzoyle ou le phénylchloroforme sur l'indigo en solution nitro-benzénique en présence de poudre de cuivre avec ou sans adjonction d'agents déshydratants. Sa formule brute est, comme celle du jaune Höchst U, $C_{23}H_{12}O_2N_2$ et il teint également de sa cuve violette la fibre végétale en jaune, mais son point de fusion est généralement de 275° (il peut être quelquefois porté à 283°) ; de plus, ses autres propriétés sont différentes.

Engi, se basant sur les analyses effectuées et sur une détermination de poids moléculaire, avait provisoirement admis la formule suivante :

I.



Après lui, *Posner* et *Hofmeister* [14] ont supposé pour le colorant une formule dérivée d'un pyridino-anthrone.

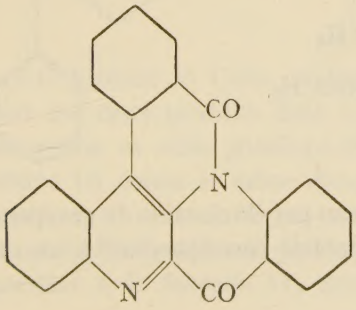


II.

Ils se basaient sur la solidité du colorant qui rappelle les colorants anthraquinoniques plutôt que les indigos, sur la coloration violette de la cuve de dithionite et sur le seul fait que, par oxydation prolongée par l'acide nitrique concentré, ils avaient obtenu de l'acide phtalique. Si cette constatation faisait tomber la formule de *Engi* elle ne prouvait pas pour autant la justesse de la nouvelle formule. Le jaune Ciba donne par ébullition dans les alcalis caustiques, par addition de deux molécules d'eau, un dihydrate soluble dans les alcalis, donc contenant au moins un groupement carboxylique et qui ne donne plus de cuve de dithionite.

Posner expliquait cette propriété par l'ouverture des noyaux anthraquinoniques et acridoniques, ce qui est plus qu'invraisemblable.

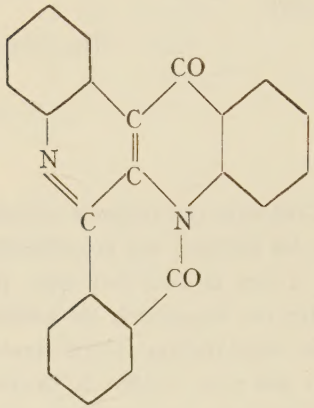
Hope et *Richter* [8] ont proposé une autre formule qui, de prime abord, semble plus plausible.

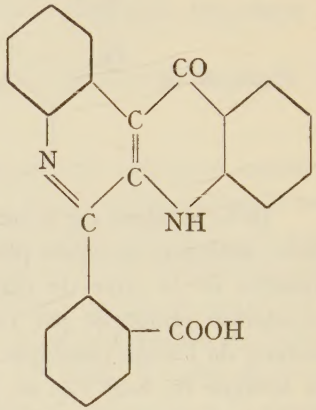


III.

Une quatrième formule a été proposée par *H. de Diesbach, E. de Bie* et *F. Rubli*[15] (IV). Elle semblait à première vue satisfaisante. En effet, par décyclisation du noyau lactamique par l'alcali on obtient un monohydrate qui correspondrait à la formule V,

IV.

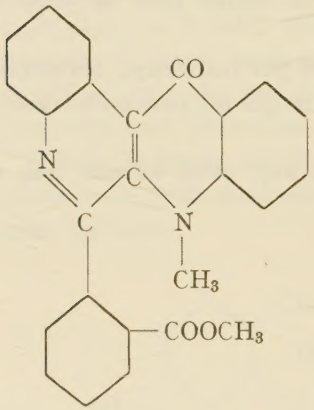


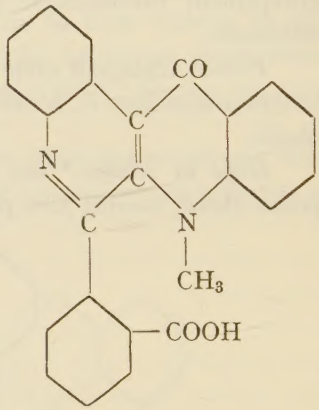


V.

par méthylation de cet acide un dérivé diméthylé VI, qui, par saponification, donne un dérivé monométhylé VII.

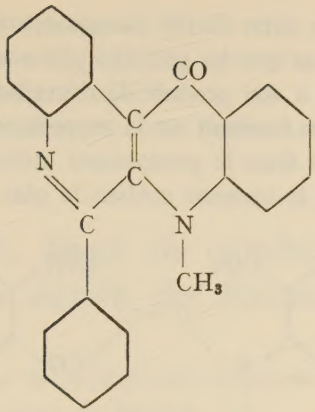
VI.





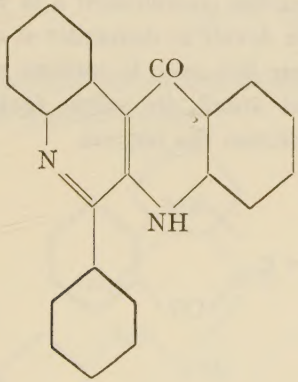
VII.

Le dérivé obtenu par élimination du groupement carboxylique dans ce dernier produit correspondrait à un corps possédant la formule VIII.



VIII.

Ces suppositions trouvaient un appui dans les travaux entrepris par *H. de Diesbach* et *E. Moser* [16]. Ces auteurs ont synthétisé la 2-phényl (4′-oxo-1′, 4′-dihydroquinoléino-2′, 3′ : 3,4)-quinoléine IX, qui, comme on le voit, a une grande analogie avec celle



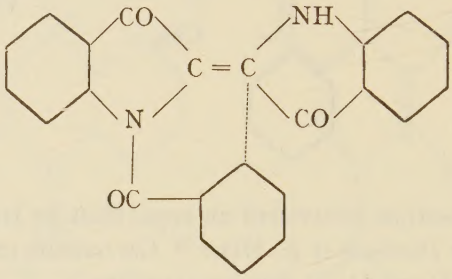
IX.

du jaune d'indigo 3 G hydraté V. Cette analogie est confirmée par le comportement des deux produits dans la fusion alcaline. Le dérivé V se décompose en acide phtalique et en une dioxyquinindoline. Le dérivé IX donne la même dioxyquinindoline et de l'acide benzoïque.

H. de Diesbach et *O. Klement* [17] ont, par la suite, synthétisé un dérivé correspondant à la formule IV, attribuée au jaune

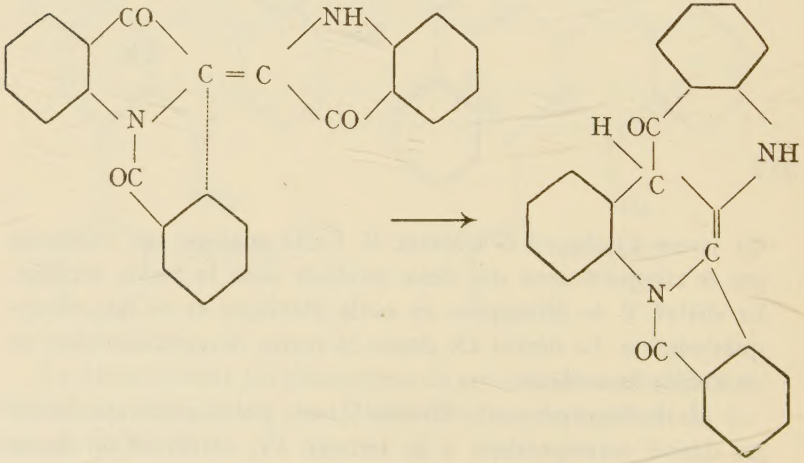
d'indigo 3 G et un autre dérivé correspondant à la formule VIII. Ils ont pu constater que les produits obtenus ne correspondaient ni au colorant ni à son produit de dégradation.

Ces formules se basaient sur la supposition qu'un groupement benzoyle substitué dans le groupement iminogène de l'indigo se condenserait avec le carbone médian le plus éloigné de l'indigo.



Cette première réaction serait suivie de modifications de structure des noyaux qui conduiraient à la formule IV proposée pour le colorant. On devait se demander si une liaison analogue ne pourrait pas avoir lieu avec le carbone médian le plus rapproché, réaction qui aurait été suivie également de transformations dans la structure des noyaux.

X.

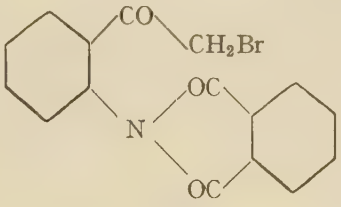


Cette formule correspond, il est vrai, à une composition $C_{23}H_{14}O_2N_2$ et non à $C_{23}H_{12}O_2N_2$, qui est généralement admise pour le jaune d'indigo 3 G Ciba.

La première partie de mon étude a été consacrée à ce problème.

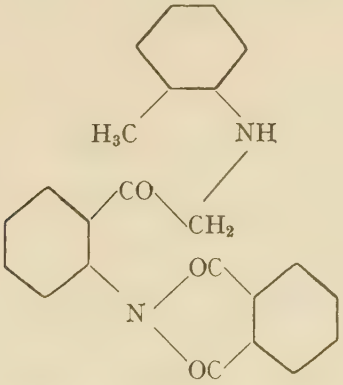
A. Essai de synthèse d'un dérivé de formule X

En bromurant la N-phtaloyl-o-amino-acétophénone, on obtient le dérivé bromuré de formule :



XI.

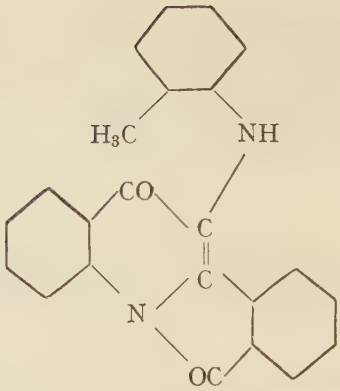
En chauffant ce dérivé en solution alcoolique avec de l'o-toluidine, on obtient le produit suivant :



XII.

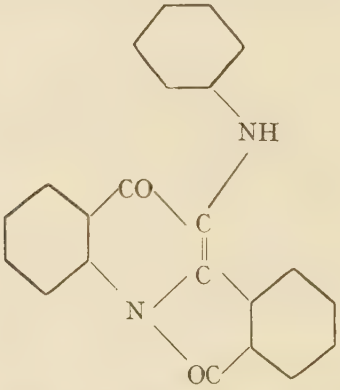
Chauffée au-dessus de son point de fusion, la substance se transforme très facilement en dérivé 1, 4-dihydroquinoléinique de formule

XIII.

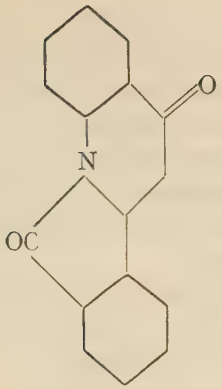


On pouvait espérer que, par l'action de déshydratants, le groupement méthyle du noyau de toluidine se condenserait avec le groupement carbonyle du noyau quinoléinique. De nombreuses réactions de ce genre sont connues dans la littérature [18]. On emploie généralement du chlorure de zinc, de l'alcali alcoolique ou du pentoxyde de phosphore. Ces trois réactifs n'ont pas produit l'effet attendu, mais ont provoqué une polymérisation du produit de départ sans trace de condensation. Le groupement méthyle de la toluidine n'entre pas en cause dans cette réaction. En effet, si l'on remplace la toluidine par l'aniline, le dérivé obtenu

XIV.

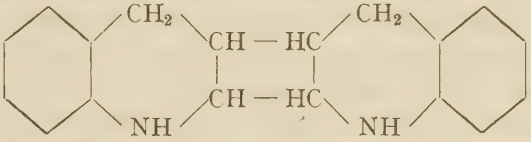


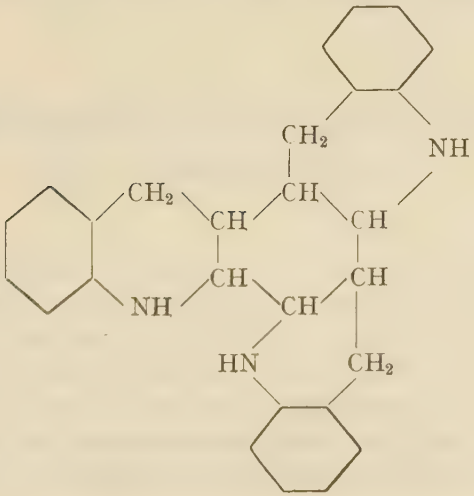
subit avec des agents de condensation également une polymérisation. Cette réaction semble générale. J'ai soumis le lactame de la 2-(o-carboxy-phényl)-4-oxo-1, 4-dihydroquinoléine préparé



XV.

par *H. de Diesbach, G. Rey-Bellet* et *Tao-Shing-Kiang* [19], à l'action soit du chlorure de zinc soit de l'alcali alcoolique et j'ai également obtenu une polymérisation. La constitution de ces polymères n'a pas été étudiée, cependant certaines considérations peuvent être émises à ce sujet. On sait que, lorsque l'on réduit la





quinoléine ou la quinaldine avec du zinc et de l'acide chlorhydrique, le dérivé dihydré en 1,4 qui devrait se former se polymérise immédiatement pour donner de nouveaux produits dimères ou trimères pour lesquels on a proposé les formules précédentes [20].

Il ne serait pas exclu que les produits XIII, XIV et XV qui doivent être considérés comme des dérivés de la dihydroquinoléine subissent des polymérisations analogues sous l'influence d'agents de condensation.

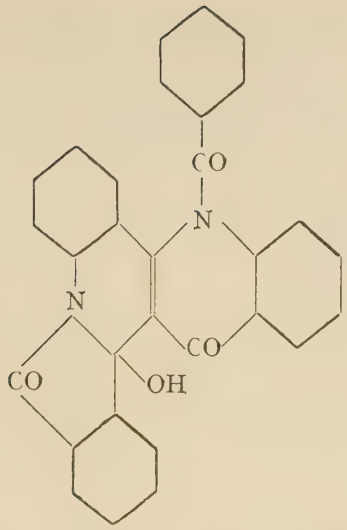
Pour tourner cette difficulté, j'ai essayé de condenser le dérivé bromuré de formule XI avec l'acide anthranilique ou avec son ester méthylique, mais ces substances n'ont pas réagi de façon satisfaisante avec le dérivé bromuré.

Si ces essais n'ont pas conduit à la synthèse cherchée, ils ont cependant montré que des dérivés dans le genre de ceux que j'ai préparés peuvent subir des transformations dans certaines réactions. Or, la plupart des études faites sur les jaunes d'indigo se servent pour la dégradation des colorants de l'action de l'alcali, soit en autoclave, soit dans la fusion alcaline. On doit se demander si, dans ces conditions violentes, les produits ne subissent pas des transformations qui rendent illusoires toutes conclusions au sujet de la constitution des produits originels. L'étude suivante que j'ai entreprise avec le colorant appelé jaune Höchst U semble confirmer cette supposition.

B. Etude des produits de dégradation du jaune Höchst U

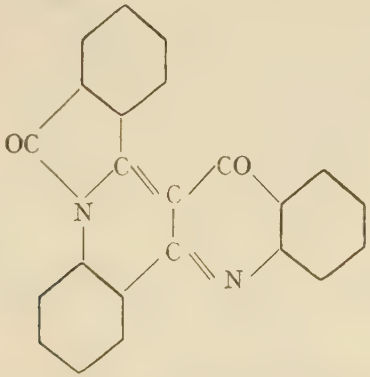
E. Hope, R. W. Kersey et *D. Richter* [21] ont attribué au colorant appelé jaune Höchst R la formule à la page suivante.

Ils avaient obtenu, par dégradation en présence d'alcali caustique à 10 % à l'ébullition, une molécule d'acide benzoïque, une molécule d'acide anthranilique et une petite quantité d'un lactame de formule $C_{16}H_9O_2N$, auquel ils attribuèrent la formule XV. Comme il a été dit plus haut, *H. de Diesbach, G. Rey-Bellet* et



Tao-Shing-Kiang [19] ont synthétisé ce lactame et ont pu constater qu'il ne correspondait en aucune façon au produit de dégradation obtenu.

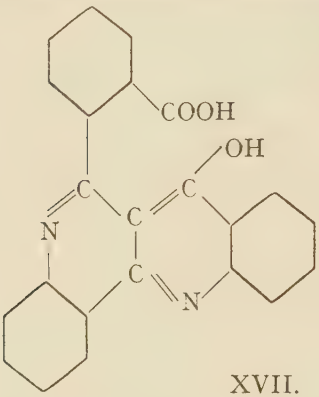
Comme le jaune Höchst R se transforme en jaune Höchst U par élimination d'acide benzoïque, *E. Hope* et *J. S. Anderson* [22] en ont déduit, en se basant sur leur formule inexacte proposée pour le jaune Höchst R, la formule suivante pour le jaune Höchst U :



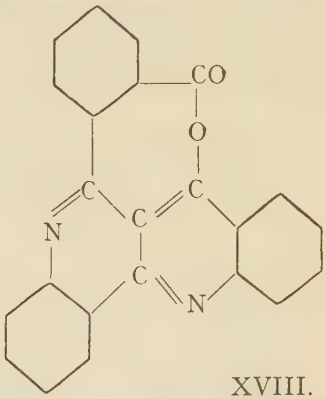
XVI.

Par dégradation alcaline du jaune Höchst U au moyen de soude caustique à 15 % en autoclave à 215°, ils obtinrent deux

produits en quantités à peu près égales : un acide aminé A $C_{23}H_{14}O_3N_2 \,.\, 2\ H_2O$ fondant à 232°, auquel ils attribuèrent la formule XVII et qui peut donner facilement une lactone XVIII (P. de f. 230-231°) et un acide B, fondant à 206-208°, pour lequel



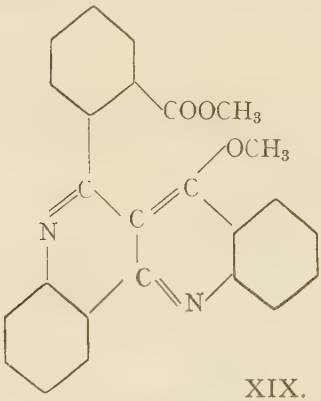
XVII.



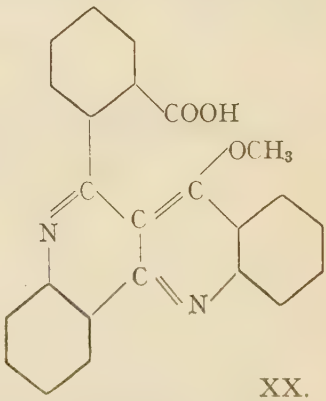
XVIII.

ils adoptèrent la formule $C_{23}H_{14}O_3N_2 \,.\, H_2O$ sans préciser sa constitution.

En méthylant l'acide aminé XVII, ils obtinrent un produit diméthylé fondant à 238-239° (XIX) qui, par saponification, peut être transformé en un dérivé monométhylé XX de point de fusion 308-310°.



XIX.

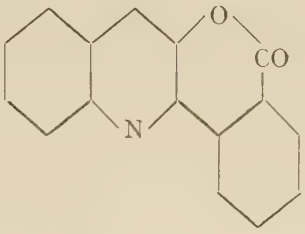


XX.

Les déterminations des méthoxyles correspondent à ces formules.

Quant à l'acide B, il a été diméthylé et un groupement méthyle seul peut être éliminé par l'acide iodhydrique.

H. de Diesbach, E. de Bie et *F. Rubli* [15] avaient soumis le jaune Höchst U à la fusion alcaline vers 270°. Ils obtinrent une molécule d'acide anthranilique et une molécule d'un acide (o-carboxy-phényl)-oxy-quinoléinique qui donne facilement une lactone fondant à 248°. Ils avaient cru être en présence de la lactone suivante :



XXI.

qui n'aurait pas été en désaccord avec la formule XVI proposée pour le jaune Höchst U. Or, *G. Cavin* [23] a synthétisé de façon sûre une lactone de formule XXI. Elle fondait à 226-27°, et n'était pas identique à celle obtenue dans la dégradation du jaune Höchst U.

On serait en droit de supposer qu'il se forme dans la fusion alcaline comme produit intermédiaire, l'un ou l'autre des deux acides A et B obtenus par *E. Hope* et *J. S. Anderson* [22] en traitant le colorant par de l'alcali dilué à haute température. Or, cette supposition semble inexacte. Ces deux acides, soumis à la fusion alcaline, ne donnent pas la lactone de point de fusion 248°, mais des produits tout à fait différents. On en doit conclure que le traitement du colorant par l'alcali dilué à haute température a profondément modifié sa structure.

Fusion alcaline de l'acide A (XVII) $C_{23}H_{14}O_3N_2 . 2 H_2O$ P. de f. 232°

Cet acide n'est pas modifié dans la fusion alcaline à 270° comme l'est le colorant. Il faut porter la température jusqu'à 330-340°. On isole de la masse réactionnelle dissoute dans l'alcali,

par addition d'acide, un lactame C correspondant à la formule $C_{21}H_{14}O_2N_2$ et une petite quantité d'un acide D correspondant à la formule $C_{22}H_{16}O_3N_2$. On constate de ce fait que la fusion alcaline a provoqué une dégradation par perte d'un ou de deux atomes de carbone. Il ne se forme pas d'acide anthranilique dans cette fusion. Pour caractériser le lactame C, il a été décyclisé et méthylé. On obtient un dérivé diméthylé E correspondant à la formule $C_{23}H_{20}O_3N_2$. Une détermination du poids moléculaire confirme la justesse de cette formule. Une détermination des groupements méthoxyles montre qu'un seul groupement méthyle est éliminable par l'acide iodhydrique.

Le produit diméthylé (XIX) ($C_{25}H_{18}O_3N_2$, P. de fusion 238-239°) a été également soumis à la fusion alcaline qui s'effectue entre 250 et 270°. Une température plus élevée provoque une carbonisation. On obtient à côté d'une bonne partie de dérivé monométhylé (XX) une petite quantité d'un lactame ou d'une lactone F correspondant à la formule $C_{16}H_{11}O_2N \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ou à la formule $C_{32}H_{24}O_5N_2$. Dans le premier cas, on serait en présence d'un dérivé (o-carboxy-phényl)-dihydroquinoléinique, dans le second cas d'un produit de polymérisation de ce dérivé, ce qui est plus probable. Les trop petites quantités de matériel obtenues n'ont pas permis de poursuivre cette étude, mais on peut cependant constater que, dans cette fusion, sauf l'élimination des groupements méthyliques, il n'y a pas de perte d'atome de carbone constituant les noyaux comme cela était le cas dans la fusion précédente.

Fusion alcaline de l'acide B

L'acide B obtenu dans la dégradation du jaune Höchst U par l'alcali à 15 % en autoclave résiste à la fusion alcaline jusque vers 300°. Une plus haute température provoque une carbonisation. Son dérivé diméthylé se comporte de la même façon.

Etude de l'acide B

Dans la dégradation du jaune Höchst U, il se forme, comme on l'a vu, l'acide aminé A et l'acide B en quantités à peu près égales. Chacun des deux acides, soumis à l'action de l'alcali dilué

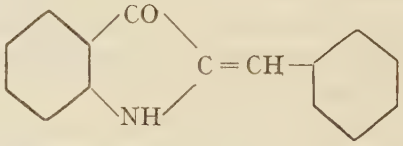
en autoclave à 220°, reste inchangé. Ils ne dérivent donc pas l'un de l'autre. Si, par contre, on effectue la dégradation du jaune Höchst U par de l'alcali à 10 % à 220° en présence de dithionite de sodium, c'est-à-dire par dégradation du leuco-dérivé du colorant, on obtient uniquement l'acide B. On peut admettre que l'acide B diffère de l'acide aminé A par d'autres positions des doubles liaisons, qui seraient analogues à celles qui se trouveraient dans le leuco-dérivé du colorant.

La formule donnée pour l'acide B $C_{23}H_{14}O_3N_2 . H_2O$ demandait un éclaircissement. Par titrage, j'ai pu constater que cet acide contenait un groupement carboxylique. Par oxydation au permanganate alcalin, j'ai pu le transformer en un acide bibasique de formule $C_{22}H_{18}O_5N_2$. Il y a donc eu ouverture d'un noyau avec perte d'un atome de carbone et oxydation du noyau décyclisé. La constitution de cet acide n'a pu être déterminée.

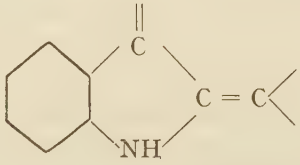
C. Etude du produit obtenu par dégradation du jaune Höchst U d'après la méthode de Posner[9]

Reprenant des essais effectués par Posner, *E. Hope* et *J. S. Anderson* ont également décyclisé le jaune Höchst U par de l'alcoolate de sodium et ont méthylé le produit obtenu. Ils obtinrent de cette façon un dérivé diméthylé $C_{25}H_{18}O_3N_2$ de p. de f. 168°, dont un groupement méthyle seul est éliminable par l'acide iodhydrique, et un dérivé monométhylé $C_{24}H_{16}O_3N_2$, fondant à 238-240°, dont le groupement méthyle est fixé sur un azote. Ces produits ne sont pas identiques à ceux qui ont été décrits plus haut. On en peut conclure que l'action de l'alcoolate et celle de l'alcali aqueux sur le colorant ne sont pas identiques. Cette conclusion s'impose si l'on considère les propriétés de ces différents corps. Lorsqu'on décyclise le jaune Höchst U d'après *Posner* dans l'alcoolate de sodium, on obtient une solution bleue et par acidulation un acide rouge qui se recyclise très facilement en redonnant le colorant. De même le dérivé diméthylé de l'acide est également

de couleur rouge. Ces propriétés rappellent celles des indogénides que l'on peut obtenir par condensation de l'indoxyle avec des aldéhydes ou des cétones. Ils sont colorés en orange ou en rouge et l'indogénide du benzaldéhyde est soluble dans l'éthylate de



sodium alcoolique avec une coloration bleue. On peut donc se demander si, dans la formule du jaune Höchst U décyclisé, il n'y a pas un système de doubles liaisons rappelant celui des indogénides.



Par contre, le produit XVII (acide aminé A) et ses dérivés, ainsi que l'acide B, sont incolores et ne doivent plus posséder une structure analogue à celle des indogénides.

Fusion alcaline du dérivé monométhylé

Le dérivé monométhylé préparé à côté du dérivé diméthylé par décyclisation du jaune Höchst U par l'alcoolate de sodium et méthylation subséquente a été également soumis à la fusion alcaline à 300°. Le produit originel rouge fondant à 238° est transformé en un acide jaune contenant deux atomes d'hydrogène en plus, ce qui correspond à la disparition d'une double liaison et par conséquent au passage de la couleur rouge au jaune. Le groupement méthylique, qui est, dans ce cas, attaché à l'azote, semble bien empêcher une dégradation, mais non pas une modification de la molécule.

D. Dégradation du jaune d'indigo 3 G

La question de la dégradation alcaline du jaune d'indigo 3 G a également été sujette à controverse. Tandis que dans la fusion alcaline ce colorant se décompose en acide phtalique et en dérivés de la quinindoline, *E. Hope* et *D. Richter* [8] ont décomposé le colorant par de l'alcali à 10 % dans un autoclave d'acier à 220°. Ils obtinrent une molécule d'acide anthranilique et une molécule d'un acide de formule $C_{16}H_{11}O_3N$, fondant à 220-230° avec effervescence et se transformant en une lactone qui fond à 215°. Sa constitution n'a jusqu'ici pas été déterminée. Si l'on opère dans un autoclave de cuivre, il y a décyclisation du colorant sans dégradation. Cette anomalie s'explique par l'action réductrice du fer en présence d'alcali. J'ai chauffé en autoclave à 220° le colorant avec de l'alcali à 10 % en présence de dithionite de sodium, ce qui a provoqué intermédiairement la formation d'une cuve. Le colorant est alors scindé en une molécule d'acide anthranilique et une molécule d'un corps G de formule $C_{32}H_{16}O_2N_2$. L'action réductrice du dithionite a donc, comme celle du fer, provoqué une émilination d'acide anthranilique, mais au lieu d'obtenir un acide comme second produit de dégradation, on obtient un polymère. Ce polymère ne provient pas de l'acide obtenu par *E. Hope* [8]. Il faut en conclure que l'action réductrice du dithionite peut provoquer une scission d'après le schéma :

$$\underset{\text{colorant}}{C_{23}H_{12}O_2N_2} + \underset{\text{leuco-dérivé}}{C_{23}H_{14}O_2N_2} + 2\ H_2O = \underset{\text{ac. anthranilique}}{2\ C_7H_7O_2N} + \underset{\text{polymère}}{C_{32}H_{16}O_2N_2}$$

Partie expérimentale

A. Essais de synthèse d'un dérivé de formule X

1. o-Nitro-acétophénone

L'o-nitro-acétophénone nécessaire à cette synthèse a été préparée d'après *L. A. Elson, Ch. Gibson* et *J. D. A. Johnson* [24] par nitration de l'acétophénone à une température de –7° à plus 3° dans l'acide nitrique concentré. On sépare par essorage la m-nitro-acétophénone solide, qui est le produit principal de réaction, de l'o-nitro-acétophénone qui est liquide.

2. o-Amino-acétophénone

On réduit d'après *G. T. Morgan* et *J. Moss* [25] l'o-nitro-acétophénone brute par l'étain et l'acide chlorhydrique et l'on purifie le produit de réaction par distillation à la vapeur d'eau.

3. o-(N-Phtaloyl-amino)-acétophénone [19]

Si l'on porte pendant quelques minutes à l'ébullition un mélange à parties égales d'o-amino-acétophénone et d'anhydride phtalique, on obtient une masse brune qu'on lave avec un peu d'alcool froid. Le résidu est cristallisé dans peu d'alcool. On obtient ainsi des cristaux blancs qui fondent à 135°.

4. ω-Bromo-o-(N-phtaloyl-amino)-acétophénone (XI)

On dissout 5 gr. du produit précédent dans 50 cm^3 d'acide acétique glacial et l'on ajoute à la température du bain-marie

3 gr. de brome. Après refroidissement, on coule la solution dans de l'eau. On essore le produit de réaction qui s'est déposé et on le cristallise dans l'alcool. On obtient des aiguilles blanches fondant à 197°. Le rendement est excellent.

0,1939 gr. subst. ont donné 0,1045 gr. AgBr

$C_{16}H_{10}O_3NBr$ Calculé : Br : 23,22 %
Trouvé : 22,93 %

5. ω-(o-Toluidino)-o-(N-phtaloyl-amino)-acétophénone (XII)

Une solution dans 70 cm³ d'alcool de 3 gr. du dérivé précédent et de 3 gr. d'o-toluidine fraîchement distillée est chauffée au réfrigérant à reflux pendant 3 heures. Il se dépose, après refroidissement, des cristaux jaunes que l'on recristallise dans l'alcool. La substance fond à 218-219°. Le rendement est de 60 %.

0,1403 gr. subst. ont donné 0,3830 gr. CO_2 et 0,0630 gr. H_2O
0,1616 gr. subst. ont donné 11,2 cm³ N_2 (711 mm. 12°)

$C_{23}H_{18}O_3N_2$: Calculé : C : 74,58 % H : 4,90 % N : 7,56 %
Trouvé : C : 74,50 % H : 5,02 % N : 7,77 %

6. Lactame de la 2-(o-carboxy-phényl)-3-(o-toluidino)-4-oxo-1,4-dihydroquinoléine (XIII)

Si l'on chauffe le dérivé précédent au-dessus de son point de fusion, il se transforme par perte d'une molécule d'eau en dérivé 1,4-dihydroquinoléinique. Après cristallisation dans l'alcool amylique, on obtient des cristaux rouges fondant à 227-228°.

0,1318 gr. subst. ont donné 0,3781 gr. CO_2 et 0,0580 gr. H_2O
0,1071 gr. subst. ont donné 7,8 cm³ N_2 (708 mm. 15°)

$C_{23}H_{16}O_2N_2$: Calculé : C : 78,39 % H : 4,58 % N : 7,95 %
Trouvé : C : 78,28 % H : 4,92 % N : 8,04 %

Il est à remarquer que, si l'on se sert dans la préparation du produit originel d'o-toluidine non distillée, ou si l'on travaille en présence d'un peu d'acide, le produit de condensation se cyclise partiellement et l'on obtient un mélange contenant du dérivé dihydroquinoléinique.

7. Polymérisation du produit précédent

a) On introduit à la température de 250° une partie du dérivé XIII dans 30 parties de chlorure de zinc fondu et l'on maintient pendant un quart d'heure à cette température. La masse rouge vire au brun. On la reprend par de l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique, on essore et on lave à l'eau chaude. Le résidu jaune est cristallisé dans le nitrobenzène. Il fond au-dessus de 330° et les résultats d'analyse prouvent qu'il n'y a pas eu condensation, mais uniquement polymérisation.

0,1287 gr. subst. ont donné 0,3682 gr. CO_2 et 0,0570 gr. H_2O
0,1336 gr. subst. ont donné 10,1 cm^3 N_2 (704 mm. 19°)
$C_{23}H_{16}O_2N_2$: Calculé : C : 78,39 % H : 4,58 % N : 7,95 %
Trouvé : C : 78,07 % H : 4,96 % N : 8,18 %

b) On chauffe pendant 2 heures au réfrigérant à reflux un mélange de 0,5 gr. de la substance XIII, de 7,5 gr. de potasse caustique pulvérisée et 8,5 gr. d'alcool. On dissout la masse dans l'eau et on précipite le produit réactionnel par de l'acide chlorhydrique. On obtient 0,42 gr. d'un produit jaune qui s'est montré identique au produit précédent.

c) On chauffe un mélange de 0,5 gr. du produit XIII et 0,5 gr. de pentoxyde de phosphore pendant une demi-heure à 300°. On reprend par de l'eau, on essore le résidu brun qui s'est formé et on le cristallise dans le nitrobenzène. Le produit obtenu est identique à ceux qui sont décrits sous *a*) et *b*).

8. Lactame de la 2-(o-carboxy-phényl)-3-anilino-4-oxo-1,4-dihydroquinoléine (XIV)

On chauffe une solution de 2 gr. du dérivé bromuré XI et de 2 gr. d'aniline dans 50 cm^3 d'alcool pendant 3 heures au réfrigérant à reflux. Après refroidissement, il se dépose des cristaux rouges mélangés de cristaux jaunes, c'est-à-dire qu'il y a eu cyclisation partielle. On chauffe ce mélange au-dessus de son point de fusion, ce qui provoque une cyclisation totale et on cristallise le produit obtenu dans l'alcool. On obtient des aiguilles rouges fondant à 251°.

0,1124 gr. subst. ont donné 0,3222 gr. CO_2 et 0,0446 gr. H_2O

$C_{22}H_{14}O_2N_2$: Calculé : C : 78,09 % H : 4,17 %
Trouvé : C : 78,23 % H : 4,44 %

Par l'action du chlorure de zinc ou de l'alcali alcoolique, ce nouveau produit subit une polymérisation analogue à celle qui a été décrite sous 7. Après cristallisation dans le nitrobenzène, on obtient un produit jaune fondant au-dessus de 330°, qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

0,1216 gr. subst. ont donné 0,3464 gr. CO_2 et 0,0478 gr. H_2O
0,1488 gr. subst. ont donné 11,15 cm^3 N (706 mm. 20°)

$C_{22}H_{14}O_2N_2$: Calculé : C : 78,09 % H : 4,17 % N : 8,28 %
Trouvé : C : 77,74 % H : 4,40 % N : 8,11 %

9. Polymérisation du lactame de la 2-(o-carboxy-phényl)-4-oxo-1,4-dihydroquinoléine (XV)

Ce lactame, que l'on prépare en chauffant à haute température un mélange d'o-amino-acétophénone et d'anhydride phtalique, est un produit jaune cristallisable dans la pyridine ou le nitrobenzène et fondant à 267°.

Si l'on introduit cette substance dans du chlorure de zinc fondu à 230-250°, on obtient après lavage de la masse avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool et de l'éther, une poudre jaune insoluble dans les dissolvants organiques, à l'encontre du produit originel, et se décomposant vers 450°.

Si l'on chauffe un mélange de 0,25 gr. du lactame avec 4 gr. de potasse caustique et 4,5 gr. d'alcool au réfrigérant à reflux, on obtient après dissolution de la masse dans un peu d'eau chaude, par refroidissement, des aiguilles jaunes d'un sel de potassium que l'on redissout dans l'eau. Par addition d'acide chlorhydrique, il se dépose un lactame polymérisé jaune dont les propriétés sont identiques à celles du polymère obtenu par le chlorure de zinc.

3,67 mgr. subst. ont donné 10,41 mgr. CO_2 et 1,26 mgr. H_2O *
6,085 mgr. subst. ont donné 0,304 cm^3 N_2 (728 mm. 22,5°)

$C_{16}H_9O_2N$: Calculé : C : 77,72 % H : 3,67 % N : 5,67 %
Trouvé : C : 77,40 % H : 3,84 % N : 5,53 %

* Toutes les microanalyses ont été effectuées par le laboratoire analytique de la maison Givaudan, S. A., Vernier, Genève.

B. Etude des produits de dégradation du jaune Höchst U

Les produits de dégradation nécessaires à cette étude ont été préparés d'après *E. Hope* et *J. S. Anderson* [22] en chauffant en autoclave 25 gr. de jaune Höchst U finement divisé suspendu dans 180 cm^3 de soude caustique à 15 % pendant 7 heures à 215°. On obtient un mélange à parties à peu près égales d'un acide aminé A, pour lequel les auteurs précités proposent la formule XVII et un acide B, pour lequel ils donnent la formule brute $C_{23}H_{14}O_3N_2 . H_2O$.

1. Fusion alcaline de l'acide aminé A (XVII)

On introduit vers 250° 4 gr. d'acide aminé dans 40 gr. de soude caustique fondue et on porte la température à 340-350°. On décante la soude caustique d'une masse brune qui surnage, on dissout cette masse dans de l'eau, filtre de quelques impuretés et on ajoute un fort excès d'acide chlorhydrique. On chauffe à l'ébullition et on filtre bouillant. Il reste une petite quantité d'un produit brun que l'on purifie par dissolution dans la soude caustique et reprécipitation par de l'acide, puis par cristallisation dans le nitrobenzène. On obtient environ 0,2 gr. d'une poudre brune fondant vers 380° qui a les caractères d'un acide (D), car elle se dissout dans l'hydrogénocarbonate de sodium.

0,1606 gr. subst. ont donné 0,4371 gr. CO_2 et 0,0645 gr. H_2O
0,1588 gr. subst. ont donné 11,5 cm^3 N_2 (708 mm. 16°)

$C_{22}H_{16}O_3N_2$: Calculé : C : 74,14 % H : 4,53 % N : 7,86 %
Trouvé : C : 74,27 % H : 4,49 % N : 7,97 %

De la solution acide bouillante se précipitent par refroidissement des cristaux grisâtres, que l'on essore et qu'on lave avec du carbonate d'ammonium. Après cristallisation dans le nitrobenzène, on obtient 0,5 gr. d'un produit C sous forme d'aiguilles blanches fondant à 366-368°.

0,1781 gr. subst. ont donné 0,5012 gr. CO_2 et 0,0726 gr. H_2O
0,1689 gr. subst. ont donné 13,4 cm^3 N_2 (704 mm. 14°)

$C_{21}H_{14}O_2N_2$: Calculé : C : 77,29 % H : 4,32 % N : 8,58 %
Trouvé : C : 76,80 % H : 4,56 % N : 8,74 %

De l'eau-mère chlorhydrique, dans laquelle a cristallisé le produit précédent, on obtient par neutralisation avec de l'acétate de sodium environ 1 gr. d'acide aminé A, produit originel soumis à la fusion.

2. Etude du lactame C

On décyclise 0,5 gr. de ce lactame en le chauffant sur le bain-marie dans 30 cm³ de soude caustique à 5 %. On ajoute à froid 2,5 cm³ de sulfate de diméthyle. On cristallise le produit blanc qui s'est précipité (0,5 gr.) dans l'alcool méthylique. P. de f. 201-202°.

0,1058 gr. subst. ont donné 0,2875 gr. CO_2 et 0,0531 gr. H_2O
0,1024 gr. subst. ont donné 7,1 cm³ N_2 (708 mm. 14°)

$C_{23}H_{20}O_3N_2$: Calculé : C : 74,17 % H : 5,41 % N : 7,52 %
Trouvé : C : 74,16 % H : 5,62 % N : 7,68 %

0,1553 gr. subst. ont donné 0,1010 gr. AgJ

$C_{23}H_{20}O_3N_2$: Calculé : 1 OCH_3 : 8,33 %
Trouvé : OCH_3 : 8,60 %

Détermination du poids moléculaire :

I. 0,4436 gr. subst. dans 71 gr. benzène ont provoqué une élévation du point d'ébullition de 0,045°.

II. 0,4972 gr. subst. dans 70,8 gr. de benzène ont provoqué une élévation du point d'ébullition de 0,052°.

$C_{23}H_{20}O_3N_2$: Calculé : M : 372,4
Trouvé : M : 357, 347

Ces résultats montrent que l'on est en présence d'un lactame de la formule proposée. Quant à la constitution de ce lactame, il n'est pas possible de tirer des conclusions précises à ce sujet.

3. Fusion alcaline de l'acide aminé diméthylé (XIX)

On introduit à 250-270° 4 gr. de produit dans 40 gr. de soude caustique fondue. On reprend la cuite par peu d'eau chaude, dans laquelle elle se dissout. Il se dépose par refroidissement des aiguilles blanches que l'on essore et qui sont le sel de sodium de l'acide monométhylé de formule XX (1 gr.).

On acidule la solution alcaline par de l'acide chlorhydrique. Il se précipite un produit gris-blanc que l'on obtient après cristallisation dans beaucoup d'alcool sous forme de fines aiguilles blanches fondant à 276°. Ce produit étant insoluble dans l'hydrogénocarbonate de sodium ne peut être considéré comme un acide.

0,1046 gr. subst. ont donné 0,2858 gr. CO_2 et 0,0437 gr. H_2O
0,1129 gr. subst. ont donné 5,5 cm^3 N_2 (715 mm. 13°)

$C_{32}H_{24}O_5N_2$: Calculé : C : 74,41 % H : 4,68 % N : 5,42 %
Trouvé : C : 74,56 % H : 4,68 % N : 5,47 %

On doit être en présence d'un produit de polymérisation.

4. Etude de l'acide B

Cet acide a été purifié d'après les indications de *E. Hope* et *J. S. Anderson* [22] par dissolution dans du carbonate d'ammonium à froid et cristallisation dans le nitrobenzène du produit précipité. Il résiste à la fusion alcaline jusque vers 300°. A plus haute température il subit une décomposition totale.

A. *Titrages: I.* Au moyen de carbonate de sodium à l'ébullition (indicateur : phénolphtaléine).

0,5 gr. subst. sont neutralisés par 2,7 cm^3 Na_2CO_3 $\frac{n}{2}$
$C_{23}H_{14}O_3N_2$. H_2O : Calculé : 1 COOH : 2,60 cm^3

II. Par titrage conductométrique :

0,5 gr. subst. sont neutralisés par 1,4 cm^3 NaOH $\frac{n}{1}$
Calculé : 1 COOH : 1,30 cm^3

Ces résultats indiquent que l'on est en présence d'un acide monobasique.

B. *Oxydation:* On dissout 3,65 gr. d'acide D dans un léger excès d'une solution de soude caustique à 5 % et l'on ajoute vers 50° une solution $\frac{m}{10}$ de permanganate de potassium, jusqu'à ce que la coloration rouge persiste. Le permanganate employé correspond environ à 7 atomes d'oxygène. On acidule la solution filtrée par de l'acide nitrique. Il se précipite environ 1 gr. d'un

produit brun que l'on cristallise dans de l'acide acétique à 60 %. Il se décompose vers 240-245°.

0,0972 gr. subst. ont donné 0,2403 gr. CO_2 et 0,0402 gr. H_2O
0,1050 gr. subst. ont donné 7 cm³ N_2 (715 mm. 11°)

$C_{22}H_{18}O_5N_2$: Calculé : C : 67,68 % H : 4,65 % N : 7,18 %
Trouvé : C : 67,46 % H : 4,63 % N : 7,54 %

Titrage conductométrique :

0,4 gr. subst. sont neutralisés par 1,9 cm³ NaOH $\frac{n}{1}$
Calculé : 2 COOH : 2,05 cm³

Ces résultats montrent que, par oxydation, un atome de carbone a été éliminé et qu'il s'est formé un acide dibasique. Sur sa nature, on ne peut pas donner de renseignement.

5. Autre préparation de l'acide B

On chauffe en autoclave à 220-230° pendant 5 heures un mélange de 3 gr. de jaune Höchst U, de 6 gr. de dithionite de sodium et de 80 cm³ de soude caustique à 10 %. On filtre la solution brune obtenue d'un peu de colorant inchangé et on l'acidule avec de l'acide nitrique dilué. L'acide B se précipite et peut être purifié de la manière usuelle. L'eau-mère acide ne contient pas trace d'acide aminé.

C. Etude du produit obtenu par dégradation du jaune Höchst U d'après la méthode de Posner[9]

1. Décyclisation et méthylation

On prépare une solution d'éthylate de sodium en introduisant 20 gr. de sodium dans 400 cm³ d'alcool, et on ajoute sur le bain-marie 4 gr. de jaune Höchst U qui se dissout en donnant une coloration bleue. Après 3 heures, on laisse refroidir, on ajoute 200 cm³ d'eau et l'on filtre la solution d'un peu de colorant inchangé. Le jaune Höchst U décyclisé qui se trouve dans cette

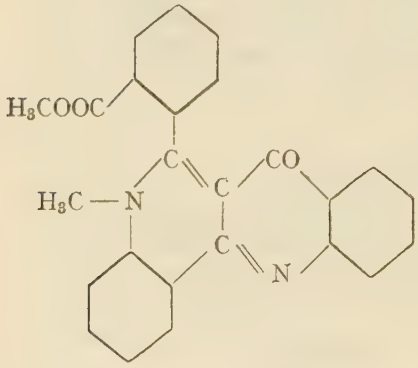
solution n'a certainement pas subi de modifications structurelles, car il se recyclise très facilement.

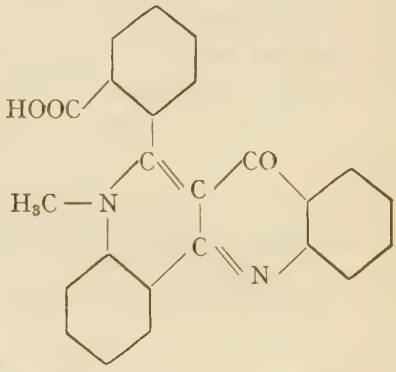
On ajoute par portions à la solution aqueuse alcoolique 24 cm³ de sulfate de diméthyle en agitant et en maintenant la solution alcaline. La masse vire du bleu au rouge orangé. On ajoute alors 400 cm³ d'eau. Il se précipite un peu de produit diméthylé rouge fondant à 168°, mélangé à un peu de jaune Höchst U. On filtre et on neutralise le filtrat par de l'acide acétique. On obtient ainsi 1,9 gr. de produit monométhylé rouge-brun que l'on cristallise dans l'alcool. Il fond alors à 238°. Comme l'analyse de ce produit effectuée par *E. Hope* et *J. S. Anderson* [22] n'était pas satisfaisante, elle a été répétée.

17,79 mg. subst. ont donné 49,47 mg. CO_2 et 6,83 mg. H_2O *
0,1781 gr. subst. ont donné 12,1 cm³ N_2 (708 mm. 16°)

$C_{24}H_{16}O_3N_2$: Calculé : C : 75,78 % H : 4,24 % N : 7,37 %
Trouvé : C : 75,89 % H : 4,30 % N : 7,48 %

Si l'on se base sur les considérations émises par *E. Hope* et *J. S. Anderson*, on devrait admettre pour les dérivés di- et mono- méthylés les formules suivantes :





Cependant, comme je l'ai fait remarquer dans la partie théorique, je crois ces formules inexactes, car il doit, dans ces dérivés, exister un système de doubles liaisons rappelant celui des indogénides.

* Toutes les semi-microanalyses ont été effectuées par Mademoiselle Dr E. Pfanner, laboratoire technique de l'E. P. F., Zurich.

2. Fusion alcaline du dérivé monométhylé

On introduit vers 250° 3 gr. de produit dans 40 gr. de soude caustique fondue et l'on porte la température à environ 300°.

La cuite devient homogène. On la reprend par un peu d'eau chaude et on laisse refroidir. Il se précipite un sel de sodium que l'on essore. On le dissout dans l'eau et on ajoute de l'acide acétique. On obtient 1,8 gr. d'un acide de couleur jaune assez soluble dans les dissolvants organiques. On le cristallise dans le cumène. Il fond alors à 179-180°.

20,17 mg. subst. ont donné 55,24 mg. CO_2 et 8,60 mg. H_2O
17,20 mg. subst. ont donné 1,09 cm^3 N_2 (727 mm. 20°)

$C_{24}H_{18}O_3N_2$: Calculé : C : 75,38 % H : 4,74 % N : 7,33 %
Trouvé : C : 74,74 % H : 4,77 % N : 7,06 %

On peut conclure que le produit originel a résisté à la fusion alcaline. Le passage de la couleur rouge au jaune indique qu'il y a eu une modification structurelle, par addition de deux atomes d'hydrogène.

D. Contribution à l'étude de la dégradation alcaline du jaune d'indigo 3 G

1. D'après *E. Hope* et *D. Richter*[8] on chauffe 9 gr. de colorant et 90 cm^3 de solution de soude caustique à 10 % pendant 7 heures à 220° dans un autoclave de fer. J'ai, par précaution, ajouté un peu de poudre de fer. On essore après refroidissement le sel de sodium de l'acide décrit par *E. Hope* (P. de f. 220-230°).

Cet acide, $C_{16}H_{11}O_3N$, chauffé pour lui-même ou traité à l'ébullition en solution d'acide chlorhydrique, donne une lactone, $C_{16}H_9O_2N$ fondant à 215°.

Des essais de méthylation de l'acide ont échoué.

On pourrait se demander si l'on est en présence, non pas d'une lactone, mais d'un lactame. Un lactame devrait avoir des propriétés ressemblant à celles du produit de formule XV. Parmi

ces propriétés, la formation d'un perbromure ainsi que la facilité de polymérisation sont caractéristiques.

a) *Action du brome :* 0,1 gr. de produit sont dissous dans peu d'acide acétique glacial. On ajoute, sur le bain-marie, du brome en excès et après 2 heures de chauffe on dilue la masse avec de l'eau. On cristallise le produit jaune qui s'est précipité dans de l'acide acétique à 50 %. Le produit monobromuré obtenu fond à 157-158°.

19,81 mg. subst. ont donné 11,49 mg. AgBr

$C_{16}H_8O_2NBr$: Calculé : Br : 24,50 %
Trouvé : Br : 24,68 %

b) *Essais de polymérisation :* On chauffe un mélange de 0,5 gr. de produit, de 7,5 gr. de potasse caustique et de 8,5 gr. d'alcool pendant 2 heures à l'ébullition au réfrigérant à reflux. On reprend la masse par de l'eau et l'on acidule par l'acide chlorhydrique. On récupère l'acide correspondant au produit de départ. Un essai de polymérisation au moyen de chlorure de zinc provoque une carbonisation.

On en peut conclure qu'il s'agit bien d'une lactone et non d'un lactame.

2. On chauffe à 220° pendant 5 heures en autoclave un mélange de 10 gr. de jaune d'indigo 3 G, de 15 gr. de dithionite de sodium et de 160 cm^3 de solution de soude caustique à 10 %. On obtient, suspendus dans la solution brune, des cristaux jaunes que l'on essore et que l'on cristallise dans le nitrobenzène (2 gr.). Ils fondent à 388°. De l'eau-mère alcaline on isole environ 1 gr. d'acide anthranilique.

D'après l'analyse effectuée, le corps jaune correspond à la formule : $C_{32}H_{16}O_2N_2$.

4,892 mg. subst. ont donné 14,94 mg. CO_2 et 1,51 mg. H_2O
3,108 mg. subst. ont donné 0,168 cm^3 N_2 (762 mm. 23,5°)

$C_{32}H_{16}O_2N_2$: Calculé : C : 83,46 % H : 3,50 % N : 6,08 %
Trouvé : C : 83,34 % H : 3,45 % N : 6,24 %

Il est assez remarquable de constater les faits suivants :

Le jaune Höchst U se scinde dans la fusion alcaline en acide anthranilique et en une lactone. Si, par contre, on le traite par

de l'alcali dilué à haute température, soit seul, soit en présence de réducteurs, il n'y a pas de dégradation, mais simplement une modification de structure.

Le jaune d'indigo 3 G, par contre, est scindé dans la fusion alcaline en acide phtalique et en dérivés de quinindolines qui contiennent les deux atomes d'azote du produit originel, tandis que, par l'action de l'alcali dilué en présence de réducteurs, il se scinde en acide anthranilique et en lactone ou en produits apparentés à cette lactone.

Ce comportement absolument inverse doit avoir pour cause des positions différentes des doubles liaisons dans les produits originels.

LITTÉRATURE

1. Jahresber. **1863,** 557.
2. B. **24,** 4130 (1891).
3. C. r. **174,** 758 (1922) ; C. **1922** III, 372.
4. B. **34,** 1854 (1901).
5. B. **36,** 2762 (1903).
6. B. **59,** 1799 (1926).
7. *E. Dessoulavy,* thèse Zurich, 1909.
8. Soc. **1932,** 2783.
9. B. **62,** 2150 (1929).
10. D. R. P. 270 943 ; C. **1914** I, 1043.
11. D. R. P. 279 196 ; C. **1914** II, 1136.
12. D. R. P. 247 154 ; C. **1912** II, 76.
13. D. R. P. 259 145 ; C. **1913** I, 1743 ; Z. ang. Ch. **27** I, 144 (1914).
14. B. **59,** 1827 (1926).
15. Helv. **17,** 113 (1934).
16. Helv. **20,** 132 (1937).
17. Helv. **24,** 158 (1941).
18. D. R. P. 175 067 ; C. **1906** II, 1537 ; B. **43,** 346 (1910).
19. Helv. **26,** 1869 (1943).
20. B. **22,** 1337 (1889) ; Z. El. Ch. **2,** 577 ; C. **1896** I, 1126.
21. Soc. **1933,** 1000.
22. Soc. **1936,** 1474.
23. *G. Cavin,* thèse Fribourg, 1946.
24. Soc. **1930,** 1128.
25. J. Soc. Chem. Ind. **1923,** 461.

CURRICULUM VITAE

Jean Farquet, né le 3 septembre 1921, à St-Maurice (Valais), fils de Joseph Farquet, Dr chimiste, et de son épouse Henriette, née Rey-Bellet.

J'ai fait mes études classiques au Collège de St-Maurice, puis à la « Kantonale Lehranstalt », à Sarnen (Obwald), où j'ai obtenu le diplôme de maturité en juillet 1940. L'automne de la même année, je fus inscrit comme étudiant en sciences à l'Université de Fribourg (Suisse). En octobre 1943, sur la proposition de M. le professeur Dr Henri de Diesbach, je fus nommé par le Conseil d'Etat de Fribourg assistant à l'Institut de chimie, où j'ai élaboré la présente thèse.

Pendant mes études universitaires, j'ai suivi les cours ou fréquenté les exercices de MM. les professeurs : Bays, Brasey, Chardonnens, Dessauer, de Diesbach, Giovannini, Schuler, Weber.

Qu'il me soit permis d'adresser ici à tous ceux qui furent mes maîtres l'expression de ma sincère reconnaissance.